ZUR UMLÖSUNG VON AUFGEDAMPFTEN SILBERPARTIKELN AUF FESTEN UNTERLAGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Erich Hanitzsch

aus Freiberg/Sachsen

Göttingen 1968

ZUR UMLÖSUNG VON AUFGEDAMPFTEN SILBERPARTIKELN AUF FESTEN UNTERLAGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Erich HANITZSCH
aus Freiberg/Sachsen

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Privatdozent Dr. M. KAHLWEIT

Korreferent: Prof. Dr. W. JOST

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1968

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. KAHLWEIT von Januar 1967 bis Oktober 1968 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. KAHLWEIT bin ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Fräulein STERN danke ich für die Ausführung der Photoarbeiten und Zeichnungen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Umlösungstheorie	5
C. Umlösung aufgedampfter Metallpartikeln auf festen Unterlagen	11
I. Halbkugeln	11
a) Diffusionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln	11
b) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration	12
c) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration	13
II. Scheiben mit der konstanten Höhe a	13
a) Diffusionsbestimmtes Wachstum von Scheiben	14
b) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration	14
c) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration	15
III. Besprechung der theoretischen Ergebnisse	16
D. Beschreibung und Prüfung der Versuchsanordnung	23
E. Beschreibung der Experimente und Diskussion der Ergebnisse	26
I. Umlösung an der Luft bei 25°C und p_{H_2O} = 13 Torr	28
II. Umlösung in einer Wasserdampfatmosphäre	33
III. Umlösung bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum	34
a) bei 200°C	34
b) bei 250°C	34
c) bei 300°C	36
F. Zusammenfassung	39
G. Literatur	41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0030

A. EINLEITUNG

Nach der Kondensation eines Metalldampfes (z.B. Silber) auf einer festen Unterlage (z.B. Kollodium oder Graphit) beobachtet man in Gegenwart von Wasserdampf bei Zimmertemperatur und im Vakuum bei höheren Temperaturen eine deutliche Vergröberung des Niederschlages mit der Zeit.

In einer früheren Untersuchung [1] hatten wir vorgeschlagen, diese Alterung als Umlösung der Metallpartikeln zu deuten. Die treibende Kraft dafür ist der Löslichkeitsunterschied zwischen großen und kleinen Partikeln. Auf Grund dieses Löslichkeitsunterschiedes existiert innerhalb der umgebenden Phase ein Konzentrationsgefälle von den kleineren zu den größeren Partikeln hin. Dementsprechend lösen sich die kleineren Partikeln mit der Zeit auf, während die größeren auf ihre Kosten weiterwachsen. Eine Umlösung findet also immer dann statt, wenn zwischen den einzelnen Partikeln eines polydispersen Niederschlages ein Stofftransport durch die umgebende Phase hindurch möglich ist.

Daher muß man damit rechnen, daß sich aufgedampfte Kristalle auch in Abwesenheit von Wasserdampf, also auf trockenen Unterlagen, umlösen, wobei das Metall in Form von Atomen transportiert wird. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß dieser Vorgang bei Zimmertemperatur sehr langsam verläuft. Ist jedoch Wasserdampf, d.h. auf der Unterlage ein adsorbierter Wasserfilm, vorhanden, so kann das Metall in Form von Ionen mit einem sehr viel höheren Diffusionskoeffizienten von den kleineren zu den

größeren Kristallen hin transportiert werden.

Ist die Unterlage ein Elektronenleiter (z.B. Graphit), so können sich die Ionen an der Oberfläche der Partikeln nach der Reaktion

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-(C)$$

bilden, wobei die Elektronen etwa in der Graphitunterlage transportiert werden.

Ist die Unterlage hingegen ein Isolator (z.B. Kollodium), so muß neben Wasserdampf auch noch Sauerstoff vorhanden sein, damit sich die Ionen nach der Reaktion

$$2\,Ag + 1/2\,O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + 2\,OH^-$$

bilden können.

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der 1966 angefertigten Diplomarbeit, in der die Gleichungen der Umlösungstheorie im Anschluß an die Rechnungen von LIFSHITZ [2] bzw. C. WAGNER [3] in allgemeiner Form hergeleitet wurden und in der wir versucht haben, die Theorie auf die Umlösung aufgedampfter Metallkristalle an feuchter Luft bei Zimmertemperatur anzuwenden.

Die Annahme, daß das Wachstum der Partikeln rein diffusionsbestimmt ist, lieferte keine Übereinstimmung zwischen theoretischer und gemessener Verteilungskurve. Über die Teilchenform konnten keine Aussagen gemacht werden. Auch die Frage nach dem Transportmechanismus auf der Unterlage konnte nicht völlig geklärt werden. Deshalb war es notwendig, die Versuche fortzusetzen.

Im ersten Teil der Experimente haben wir die Umlösung von Silberpartikeln auf Graphit- und Kollodiumunterlagen an der Luft bei Zimmertemperatur und definierter Luftfeuchtigkeit, also in Gegenwart von Sauerstoff, untersucht.

Im zweiten Teil wurden die Proben bei Zimmertemperatur in eine reine Wasserdampfatmosphäre gebracht.

Unabhängig von diesen Versuchen haben wir dann im dritten Teil die Umlösung der Silberkristalle auf Graphitunterlagen im Vakuum bei höheren Temperaturen untersucht, da dann die Umlösung durch die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten der ad-Atome meßbar wird.

Bevor die Messungen und die Ergebnisse besprochen werden, sollen noch einmal der Gang der allgemeinen Rechnungen skizziert und die Formeln für die Umlösung von Partikeln auf festen Unterlagen angegeben werden.

In die Rechnung geht neben der GIBBS-THOMSON'schen Gleichung für die Löslichkeitserhöhung kleiner Partikeln naturgemäß auch die Wachstumskinetik der Partikeln ein. Als Ergebnis erhält man dann eine Aussage über die Änderung des mittleren Radius $\bar{r}$ bzw. der Teilchenzahl Z der Partikeln mit der Zeit, wie auch die quasistationäre Größenverteilung der Partikeln. Die Erfahrung zeigt nun aber, daß sich aus dem Vergleich zwischen gemessener und berechneter Zeitabhängigkeit des mittleren Radius wegen der unvermeidlichen Streuungen keine eindeutigen Schlüsse über die im Modell zugrunde gelegte Wachstumskinetik ziehen lassen. Demgegenüber hängt jedoch die Form der Vertei-

lungskurve sehr charakteristisch von der Wachstumskinetik ab, so daß wir bei der Auswertung diesen Vergleich in den Vordergrund gestellt haben.

B. UMLÖSUNGSTHEORIE

Die GIBBS-THOMSON-Gleichung lautet

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_\infty \exp(B/r) \quad ; \quad \gamma_\infty = \gamma_s(r=\infty) \\ \gamma_s &\approx \gamma\left[1-\frac{B}{r}\left(\frac{r}{r_K}-1\right)\right] \quad \text{für} \quad \Gamma \approx 1 \, , \end{aligned} \tag{1}$$

worin $\gamma_s = \gamma_s(r)$ die Gleichgewichtskonzentration an der Oberfläche einer Partikel vom Radius r, γ_∞ die Gleichgewichtskonzentration an einer ebenen Oberfläche und B eine Konstante bezeichnen. Damit ist der kritische Radius definiert als

$$r_K = B/\ln\Gamma \quad ; \quad \Gamma = \gamma/\gamma_\infty \, . \tag{2}$$

$\gamma = \gamma(t)$ ist die mittlere Konzentration der ad-Atome auf der Unterlage und $\Gamma = \Gamma(t)$ die Übersättigung zur Zeit t.

Für die zeitliche Änderung der Molzahl n einer Partikel vom Radius r setzen wir an

$$\frac{dn}{dt} = \begin{cases} -Ar^k(\gamma_s-\gamma)^l & \text{für} \quad \gamma \le \gamma_s \\ Ar^k(\gamma-\gamma_s)^l & \text{für} \quad \gamma \ge \gamma_s \, . \end{cases} \tag{3}$$

Darin sind A eine positive Konstante, l eine ganze positive Zahl (im allgemeinen 1 oder 2) und k im allgemeinen eine ganze Zahl.

Für den Zusammenhang zwischen Molzahl und Form schreiben wir

$$\frac{dn}{dr} = Cr^p \, . \tag{4}$$

C ist eine positive Konstante und p eine positive ganze Zahl. Zur Abkürzung setzen wir

$$q = -k + l + p + 1$$

und (5)

$$t' = q\frac{AB^l \cdot \gamma_\infty^l}{C} \cdot t \quad \text{für} \quad \Gamma \approx 1 \, .$$

Mit den Gln. (1), (3) und (4) wird die zeitliche Änderung der Größe eines Teilchens dr^q/dt' berechnet.

Danach werden die neuen Veränderlichen

$$u = r/r_K \quad ; \quad \Theta = \ln r_K^q \tag{6}$$

eingeführt, wobei u ein Maß für die Größe und Θ ein Maß für die Zeit sind. (Nach Gl. (2) wächts r_K monoton mit der Zeit, weil Γ monoton mit der Zeit abnimmt.)

In diesen Variablen ist

$$\frac{du^q}{d\Theta} = \begin{cases} -\dfrac{dt'}{dr_K^q}(1-u)^l - u^q & \text{für} \quad u \leq 1 \\ \dfrac{dt'}{dr_K^q}(u-1)^l - u^q & \text{für} \quad u \geq 1 \end{cases} \tag{7}$$

ein Maß für die zeitliche Änderung der Größe eines Teilchens. Die Funktion $du^q/d\Theta$ ist eine Funktion von u und dr_K^q/dt'. Der Ausdruck dr_K^q/dt' strebt für große Zeiten gegen einen konstanten Wert. Das heißt, im asymptotischen Fall ist dr_K^q/dt' ein Parameter. In Abb. 1 ist $du^q/d\Theta$ als Funktion von u aufgetragen.

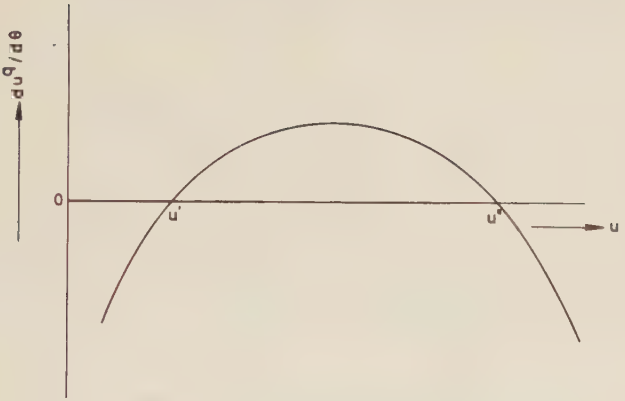

Abb. 1: $\frac{du^q}{d\Theta}$ als Funktion von u (schematisch)

Die Lage der Kurve wird dabei durch die Größe dieses Parameters bestimmt. Alle Partikeln, für die $du^q/d\Theta < 0$ ist, wachsen langsamer und alle Partikeln, für die $du^q/d\Theta > 0$ ist, wachsen schneller als der kritische Radius zunimmt. Daraus folgern wir: Läge die Kurve ganz unterhalb der Abszisse, d.h. $du^q/d\Theta < 0$ für alle u, so würden sich alle Partikeln mit der Zeit auflösen, läge sie zum Teil oberhalb der Abszisse, so würde die Verteilung mit der Zeit immer schmaler werden und die Partikeln würden sich in einem Punkt häufen. Beides wird nicht beobachtet. Daher muß sich das Maximum der Kurve asymptotisch von unten der Abszisse nähern.

Daraus ergeben sich die Bestimmungsgleichungen für die maximale Teilchengröße u_{max} und den Parameter dr_K^q/dt':

$$\left.\frac{du^q}{d\Theta}\right|_{u=u_{max}} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d}{du}\left(\frac{du^q}{d\Theta}\right)_{u=u_{max}} = 0 \tag{8}$$

und daraus

$$u_{max} = \frac{q}{q-1} \quad ; \quad \frac{dr_K^q}{dt'} = \frac{1^1(q-1)^{q-1}}{q^q} \,. \tag{9}$$

Bezeichnet man die Verteilungsfunktion der Partikeln mit $N = N(r,t)$, so gilt für die zeitliche Änderung dieser Funktion [4] die Differentialgleichung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r}(N\dot{r}) \,. \tag{10}$$

Geht man zur Verteilungsfunktion $N_u = N_u(u^q,t) = Ndr/du^q$ über, so lautet die Differentialgleichung

$$\frac{\partial N_u}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial u^q}\left(N_u \frac{du^q}{dt}\right) \,. \tag{11}$$

Mit Hilfe der Massenbilanz

$$M = \frac{C}{p+1} \int_0^\infty N r^{p+1}\, dr \tag{12}$$

ergibt sich daraus

$$N_u = N_u(u^q,t) = \begin{cases} \dfrac{\text{const}}{r_K^{p+1}} \cdot g(u) & \text{für} \quad 0 \le u \le u_{max} \\ 0 & \text{für} \quad u \ge u_{max} \,, \end{cases} \tag{13}$$

worin

$$g(u) = \frac{1}{u^{q-1}} F(u) \exp\left[-(p+1)\int_0^u F(x)\,dx\right] \qquad (14)$$

mit

$$F(u) = \begin{cases} \dfrac{u^{q-1}}{u^q + \dfrac{dt'}{dr_K^q}(1-u)^l} & \text{für} \quad 0 \le u \le 1 \\ \dfrac{u^{q-1}}{u^q - \dfrac{dt'}{dr_K^q}(u-1)^l} & \text{für} \quad 1 \le u \le u_{max} \end{cases} \qquad (15)$$

die zeitunabhängige Form der Verteilungsfunktion angibt, die nur von u und den Parametern l, p und q abhängt.

Für die praktische Auswertung interessieren die Verteilungsfunktionen

$$N(u,t) = q\,u^{q-1}\,N_u(u^q,t)$$

und (16)

$$N(r,t) = \frac{1}{r_K} N(u,t)\,.$$

Bezeichnet man den konstanten Wert von dr_K^q/dt mit $1/\tau$, so gilt

$$\tau = \frac{C}{\dfrac{dr_K^q}{dt'}\,q\,A\,B^l\,\gamma_\infty^l}\,. \qquad (17)$$

Ist zur Zeit $t = t_a$ der asymptotische Fall praktisch erreicht, so gilt von da an mit $\vartheta = t - t_a$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^q = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^q(\vartheta=0)} = \left[\frac{\bar{r}(\vartheta)}{\bar{r}(\vartheta=0)}\right]^q . \qquad (18)$$

Die Zahl der wachsenden Partikeln ist

$$Z = \int_{r_K}^{\infty} N \, dr = \frac{\text{const}}{r_K^{p+1}} \int_1^{\infty} g(u) \, du^q . \qquad (19)$$

Da $\int_1^{\infty} g(u) \, du^q$ eine Konstante ist, ergibt sich damit aus Gl. (18)

$$\left[\frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)}\right]^{\frac{q}{p+1}} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^q(\vartheta=0)} . \qquad (20)$$

Gl. (19) kann auch in der Form geschrieben werden:

$$\lg Z = \text{Konst} - (p+1) \lg r_K . \qquad (21)$$

C. UMLÖSUNG AUFGEDAMPFTER METALLPARTIKELN AUF FESTEN UNTERLAGEN

Die Form der aufgedampften Partikeln kann entweder durch Halbkugeln (bzw. Kugelabschnitte) oder durch kreisförmige Scheiben konstanter Höhe angenähert werden. Die Wachstumskinetik kann diffusionsbestimmt oder reaktionsbestimmt sein. Wir haben deshalb zu prüfen, ob die Umlösung mit einem der folgenden Modelle beschrieben werden kann.

I. Halbkugeln

Für Halbkugeln lautet Gl. (1)

$$\gamma_s = \gamma_\infty \exp\left(\frac{2\sigma V}{RTr}\right)$$

und Gl. (4)

$$\frac{dn}{dr} = \frac{2\pi}{V} \cdot r^2 .$$

Damit wird $B = 2\sigma V/(RT)$, $C = 2\pi/V$, $p = 2$. σ bezeichnet die spezifische freie Oberflächenenergie und V das Molvolumen der Partikeln. Die Massenbilanz (Gl. (12)) lautet

$$M = \frac{2\pi}{3V} \int_0^\infty N r^3 \, dr$$

und Gl. (21)

$$\frac{d \lg Z}{d \lg r_K} = -3 .$$

Ia) Diffusionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln

Für Gl. (3) schreiben wir nach WAGNER [5]

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi r D_A \frac{(\gamma-\gamma_s)}{r} = 2\pi D_A (\gamma-\gamma_s) .$$

Damit wird $A = 2\pi D_A$, $k = 0$, $l = 1$ und $q = 4$, worin D_A der Oberflächendiffusionskoeffizient ist. Durch Einsetzen dieser Werte in die entsprechenden allgemeinen Gleichungen erhält man die folgenden Ergebnisse:

$$u_{max} = 4/3; \quad dr_K^4 / dt' = 27/256 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{32\,RT}{27\,D_A\,\sigma V^2 \gamma_\infty} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^4 = \left[\frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)}\right]^{4/3} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^4(\vartheta=0)} . \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

Ib) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration

Für Gl. (3) schreiben wir

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi r K (\gamma-\gamma_s) .$$

Damit wird $A = 2\pi K$, $k = 1$, $l = 1$ und $q = 3$, worin K die Reaktionskonstante bedeutet. Durch Einsetzen dieser Werte in die entsprechenden allgemeinen Gleichungen ergibt sich:

$$u_{max} = 3/2; \quad dr_K^3 / dt' = 4/27 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{9\,RT}{8K\,\sigma V^2 \gamma_\infty} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^3 = \frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^3(\vartheta=0)} \,. \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

Ic) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration
(in Zukunft allgemein als reaktionsbestimmtes Wachstum bezeichnet)

Gl. (3) lautet hier:

$$\frac{dn}{dt} = \begin{cases} -2\pi r K(\gamma-\gamma_s)^2 & \text{für } \gamma \leq \gamma_s \\ 2\pi r K(\gamma-\gamma_s)^2 & \text{für } \gamma \geq \gamma_s \,. \end{cases}$$

Damit wird $A = 2\pi K$, $k = 1$, $l = 2$ und $q = 4$. Durch Einsetzen dieser Werte in die allgemeinen Gleichungen ergibt sich:

$$u_{max} = 2; \quad dr_K^4/dt' = 1/16 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{(RT)^2}{K\sigma^2 V^3 \gamma_\infty^2} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^4 = \left[\frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)}\right]^{4/3} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^4(\vartheta=0)} \,. \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

II. Scheiben mit der konstanten Höhe a

Für Scheiben lautet Gl. (1)

$$\gamma_s = \gamma_\infty \exp\left(\frac{\sigma' V}{a RT r}\right)$$

und Gl. (4)

$$\frac{dn}{dr} = \frac{2\pi a r}{V} \,.$$

Damit wird $B = \sigma' V/(a RT)$, $C = 2\pi a/V$ und $p = 1$, worin σ'

die spezifische freie Randenergie der Scheiben bezeichnet.

Die Massenbilanz (Gl. (12)) lautet:

$$M = \frac{\pi a}{V} \int_0^\infty N r^2 dr$$

und Gl. (21)

$$\frac{d \lg Z}{d \lg r_K} = -2 .$$

IIa) Diffusionsbestimmtes Wachstum von Scheiben

Gl. (3) lautet:

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi D_A (\gamma - \gamma_s) .$$

Damit wird $A = 2\pi D_A$, $k = 0$, $l = 1$ und $q = 3$. Durch Einsetzen in die allgemeinen Gleichungen folgt:

$$u_{max} = 3/2; \quad dr_K^3 / dt' = 4/27 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{9 a^2 RT}{4 D_A \sigma' V^2 \gamma_\infty} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^3 = \left[\frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)}\right]^{3/2} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^3(\vartheta=0)} . \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

IIb) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration

Gl. (3) lautet:

$$\frac{dn}{dt} = 2\pi r K (\gamma - \gamma_s) .$$

Damit wird $A = 2\pi K$, $k = 1$, $l = 1$ und $q = 2$. Durch Einsetzen in

die allgemeinen Gleichungen folgt:

$$u_{max} = 2; \quad dr_K^2 / dt' = 1/4 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{2 a^2 RT}{K \sigma' V^2 \gamma_\infty} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^2 = \frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^2(\vartheta=0)} \; . \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

IIc) Reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration
(in Zukunft allgemein als reaktionsbestimmtes Wachstum bezeichnet)

Gl. (3) lautet:

$$\frac{dn}{dt} = \begin{cases} -2\pi r K (\gamma - \gamma_s)^2 & \text{für } \gamma \leq \gamma_s \\ 2\pi r K (\gamma - \gamma_s)^2 & \text{für } \gamma \geq \gamma_s \end{cases}$$

Damit wird $A = 2\pi K$, $k = 1$, $l = 2$ und $q = 3$. Durch Einsetzen in die allgemeinen Gleichungen folgt:

$$u_{max} = 3; \quad dr_K^3 / dt' = 4/27 \qquad \text{(Gl. 9)}$$

$$\tau = \frac{9 a^3 (RT)^2}{4 K \sigma' V^3 \gamma_\infty^2} \qquad \text{(Gl.17)}$$

$$\left[\frac{r_K(\vartheta)}{r_K(\vartheta=0)}\right]^3 = \left[\frac{Z(\vartheta=0)}{Z(\vartheta)}\right]^{3/2} = 1 + \frac{\vartheta}{\tau \cdot r_K^3(\vartheta=0)} \; . \qquad \text{(Gln.18,20)}$$

III. Besprechnung der theoretischen Ergebnisse

Zur Berechnung der Verteilungsfunktion H(u) werden nur die Exponenten k, l, p der Gleichungen (3) und (4) benötigt.

Weil bei einer experimentellen Verteilungskurve im allgemeinen der kritische Radius r_K zunächst unbekannt ist, wird die Auswertung erleichtert, wenn man die theoretischen und die gemessenen Kurven auf ihr Maximum normiert.

In den Abbildungen 2 und 3 sind die berechneten, auf das Maximum normierten Verteilungsfunktionen für Halbkugeln bzw. Scheiben dargestellt. Die Breite der Verteilungskurven nimmt in

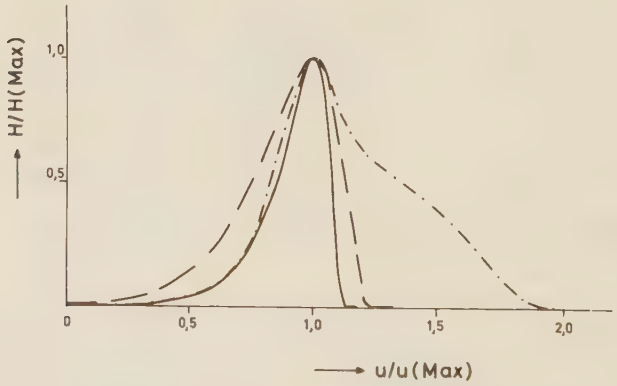

Abb. 2: Normierte Verteilungskurven für Halbkugeln (berechnet)

——— diffusionsbestimmtes Wachstum

----- reaktionsbestimmtes Wachstum mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration

·-·-· reaktionsbestimmtes Wachstum

der Reihenfolge diffusionsbestimmtes, reaktionsbestimmtes Wachs-

tum mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration, reaktionsbestimmtes Wachstum zu.

Für Scheiben sind die entsprechenden Kurven breiter als für

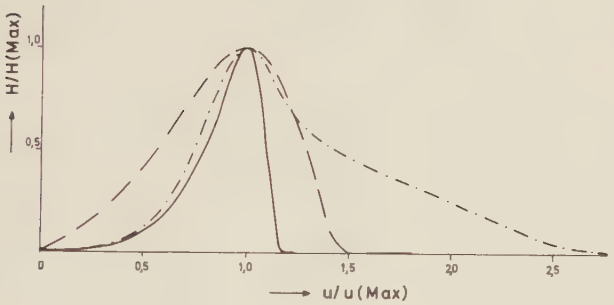

Abb. 3: Normierte Verteilungskurven für Scheiben (berechnet)

——— diffusionsbestimmtes Wachstum

- - - - - reaktionsbestimmtes Wachstum mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration

•-•-• reaktionsbestimmtes Wachstum

Halbkugeln. Die Kurven für diffusionsbestimmtes und reaktionsbestimmtes Wachstum mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration zeigen unterhalb des Maximums einen langsamen Anstieg und oberhalb einen steilen Abfall. Die Kurven für reaktionsbestimmtes Wachstum dagegen weisen unterhalb des Maximums einen steilen Anstieg und oberhalb einen langsamen Abfall auf.

Sowohl für diffusionsbestimmtes als auch für reaktionsbestimmtes Wachstum zeigt der kritische Radius bzw. die Teilchen-

zahl die gleiche Zeitabhängigkeit. Der Wert τ ist zwar verschieden, aber im allgemeinen sind nicht alle Größen bekannt, um τ nach Gl. (17) zu berechnen. Deshalb kann man diese beiden Fälle nur durch die Messung der Verteilungskurve unterscheiden.

Im folgenden wollen wir diskutieren, welche Auswirkungen eine nicht symmetrische Wachstumskinetik auf die Form der Verteilungskurve haben kann. An Stelle von Gl. (3) setzen wir an:

$$\frac{dn}{dt} = \begin{cases} -A_1 r^{k_1} (\gamma_s - \gamma)^{l_1} & \text{für } \gamma \leq \gamma_s \\ A\, r^{k} (\gamma - \gamma_s)^{l} & \text{für } \gamma \geq \gamma_s \end{cases} \tag{3a}$$

Der Gang der Rechnung ist derselbe wie in dem oben behandelten Fall symmetrischer Wachstumskinetik. Die Rechnungen lassen sich aber nur durchführen, wenn die Bedingung

$$k_1 - l_1 = k - l$$

erfüllt ist. Von den Ergebnissen ändern sich nur die Gleichungen (7) und (15).

Gl. (7) lautet jetzt

$$\frac{du^q}{d\Theta} = \begin{cases} -\varkappa \dfrac{dt'}{dr_K^q} (1-u)^{l_1} - u^q & \text{für } 0 \leq u \leq 1 \\ \dfrac{dt'}{dr_K^q} (u-1)^{l} - u^q & \text{für } 1 \leq u \leq u_{max} \end{cases} \tag{7a}$$

mit $\varkappa = (A_1/A)(B\gamma_\infty)^{l_1 - l}$

und Gl. (15)

$$F(u) = \begin{cases} \dfrac{u^{q-1}}{u^q + \varkappa \dfrac{dt'}{dr_K^q}(1-u)^{l_1}} & \text{für } 0 \le u \le 1 \\ \dfrac{u^{q-1}}{u^q - \dfrac{dt'}{dr_K^q}(u-1)^{l}} & \text{für } 1 \le u \le u_{max} \end{cases} \qquad (15a)$$

Die Bedingung $k_1 - l_1 = k - l$ ist erfüllt,

1) wenn sowohl Wachstum als auch Auflösung der Partikeln entweder reaktionsbestimmt oder reaktionsbestimmt mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration sind,
2) wenn das Wachstum reaktionsbestimmt und die Auflösung diffusionsbestimmt erfolgt.

Wie Gl. (15a) zeigt, ändert sich F(u) für $\varkappa \neq 1$ gegenüber dem Fall $\varkappa = 1$ nur im Bereich $0 \le u \le 1$. Nach Gl. (13) und (14) kann sich deshalb die Verteilungskurve im Bereich $1 \le u \le u_{max}$ nur um einen konstanten Faktor ändern. Im Bereich $0 \le u \le 1$ lösen sich die Partikeln für $\varkappa > 1$ schneller auf, d.h. die Kurve verschiebt sich mit wachsendem $\varkappa$ zu größeren u-Werten.

Die auf das Maximum normierten Kurven werden deshalb schmaler. Die folgende Diskussion gilt sowohl für Halbkugeln als auch für Scheiben.

1) Wachstum und Auflösung seien
   aa) reaktionsbestimmt mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration. Die Rechnung zeigt, daß für $\varkappa = 1$ das Maximum bei $u > 1$ liegt. Da sich die Kurve oberhalb $u = 1$ nur um einen konstanten Faktor ändern kann,

bleibt das Maximum für $\varkappa > 1$ an derselben Stelle. Die auf das Maximum normierte Kurve kann sich nur unterhalb des Maximums ändern. Das ist in Abb. 4 für Scheiben dargestellt. Die eine Kurve wurde für ein symmetrisches Wachstumsgesetz ($\varkappa = 1$) berechnet und die andere für den Fall $\varkappa = 8$;

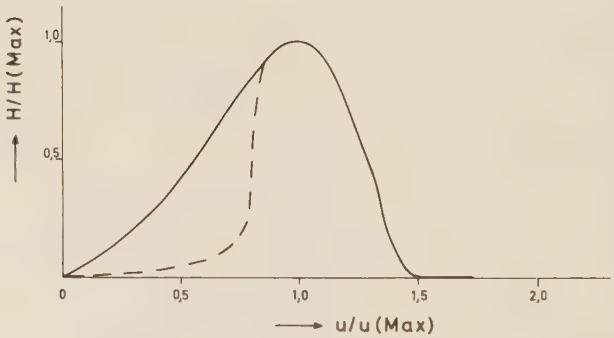

Abb. 4: Normierte Verteilungskurven für reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration (berechnet)
——— $\varkappa = 1$; ----- $\varkappa = 8$

bb) reaktionsbestimmt. Für $\varkappa = 1$ liegt das Maximum bei $u < 1$. Für $\varkappa > 1$ verschiebt es sich zu größeren u-Werten (bis $u = 1$). Die auf das Maximum normierte Kurve ändert sich sowohl unterhalb als auch oberhalb des Maximums, oberhalb aber nur so lange wie das Maximum bei $u < 1$ liegt. In Abb. 5 haben wir zwei Kur-

ven für Halbkugeln, die eine für $\varkappa = 1$ und die andere für $\varkappa = 10$ dargestellt.

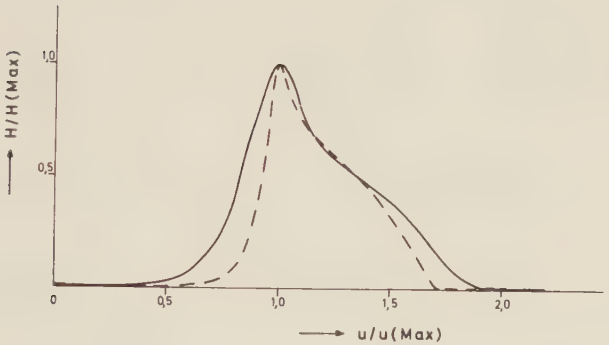

Abb. 5: Normierte Verteilungskurven für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln (berechnet)
——— $\varkappa = 1$; ----- $\varkappa = 10$

2) Die Partikeln sollen reaktionsbestimmt wachsen und sich diffusionsbestimmt auflösen.

Wie bei 1bb liegt das Maximum für $\varkappa = 1$ bei $u < 1$. Für $\varkappa > 1$ verschiebt es sich zu größeren u-Werten und erreicht sehr schnell den Wert $u = 1$. Von da an kann sich die auf das Maximum normierte Kurve bei Vergrößerung des Parameters $\varkappa$ nur noch unterhalb des Maximums verändern. In Abb. 6 sind zwei Kurven für Scheiben mit $\varkappa_1 = 1{,}48$ bzw. $\varkappa_2 = 14{,}81$ zusammen mit der Verteilungskurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben ($\varkappa = 1$) gezeichnet.

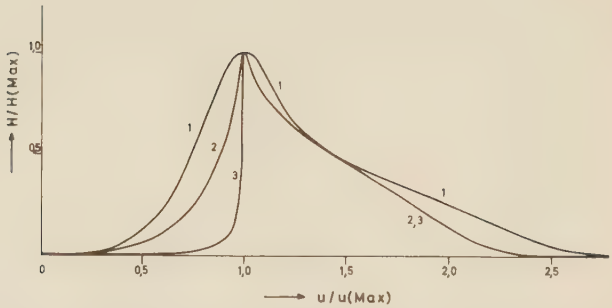

Abb. 6: Normierte Verteilungskurven für Scheiben

Kurve 1: reaktionsbestimmtes Wachstum ($\varkappa = 1$)

Kurve 2: Wachstum reaktionsbestimmt, Auflösung diffusionsbestimmt ($\varkappa = 1{,}48$)

Kurve 3: Wachstum reaktionsbestimmt, Auflösung diffusionsbestimmt ($\varkappa = 14{,}8$)

D. BESCHREIBUNG UND PRÜFUNG DER VERSUCHSANORDNUNG

Die Versuche wurden in einer Varian VI - 4 B - Hochvakuumanlage ausgeführt. Der innere Aufbau der Bedampfungskammer ist in Abb. 7 dargestellt Darin bezeichnet (1) das Thermoelement, (2) die KNUDSENzelle aus Graphit, (3) die Abschirmbleche aus Tantal, (4) die Heizwicklung aus Tantal, (5) die Wasserkühlung, (6) feste Blenden, (7) eine verschließbare Blende, (8) die Kohleaufdampfanlage und (9) die drehbaren und heizbaren Netzhalter mit den Kupfernetzen.

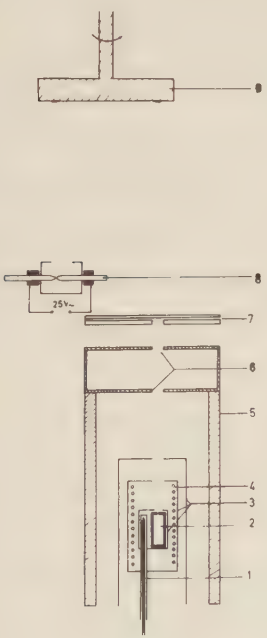

Abb. 7: Aufbau der Bedampfungsanlage (Erläuterungen im Text)

Die Kupfernetze wurden mit Kollodiumfilmen belegt und ein Teil von ihnen im Vakuum mit Spektralkohle bedampft. Bei allen Versuchen wurde die KNUDSENzelle bei 10^{-8} Torr auf 1100°C aufgeheizt und die Netze durch Öffnen der Blende (7) nacheinander bedampft.

Die Stromdichte der Silberatome betrug $3{,}1 \cdot 10^{13}$ Atome cm^{-2} sec^{-1}. Ein Teil der Netze wurde danach sofort durch Aufdampfen einer Graphitschicht fixiert, damit beim Transport von der Va-

kuumapparatur zum Elektronenmikroskop keine Veränderungen auftreten konnten.

Die übrigen Netze wurden vor dem Aufbringen der Graphitschicht verschiedene Zeiten gelagert

1) an der Luft bei 25°C und p_{H_2O} = 13 Torr,
2) in einer Wasserdampfatmosphäre bei Zimmertemperatur und einem Druck von p_{H_2O} = 1 Torr,
3) im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C.

Anschließend haben wir von den Netzen unter dem Elektronenmikroskop bei 40 000-facher Vergrößerung photographische Aufnahmen hergestellt und diese nach geeigneter optischer Nachvergrößerung mit Hilfe eines Teilchengrößenanalysators (Zeiss) ausgewertet.

Da die einzelnen Messungen nicht an derselben Probe ausgeführt werden können, muß gewährleistet sein, daß auf jedem Netz die gleiche Silbermenge kondensiert. Das setzt voraus, daß die Stromdichte der auf die Unterlage auftreffenden Silberatome und der Kondensationskoeffizient auf der Unterlage sich nicht von Versuch zu Versuch ändern.

Um zu prüfen, ob die Stromdichte der auftreffenden Silberatome konstant ist, haben wir für verschiedene Temperaturen in der KNUDSENzelle eine dünne Aluminiumscheibe bedampft und deren Massenzunahme bestimmt. Danach stimmt die aufgedampfte Masse recht gut mit der nach der Theorie der KNUDSENzelle berechneten überein. Weiterhin haben wir mehrere zur gleichen Zeit hergestellte Graphitunterlagen bei fester Temperatur der KNUDSENzelle verschiedene Zeiten lang bedampft. Nimmt man an, daß

die aufgedampften Partikeln halbkugelförmig sind, so nimmt die aus der gemessenen Verteilungskurve berechnete aufgedampfte Masse linear mit der Zeit zu. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich, daß auch hier die Stromdichte der Silberatome für eine Temperatur der KNUDSENzelle von 1100°C in der Größenordnung $3 \cdot 10^{13}$ Atome cm^{-2} sec^{-1} liegt. Daraus schließen wir, daß die Stromdichte der ankommenden Silberatome als konstant angesehen werden kann.

Um zu erreichen, daß auch der Kondensationskoeffizient konstant ist, haben wir uns bemüht, alle Unterlagen in gleicher Weise herzustellen.

E. BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach der GIBBS-THOMSON-Gleichung (1) werden sich die Partikeln um so schneller umlösen, je kleiner sie sind. Daher ist es zweckmäßig, die Umlösung an möglichst kleinen Partikeln zu untersuchen. Bei einer Bedampfungszeit von 3 Minuten kann die Ausgangsverteilung noch gut gemessen werden. Deshalb haben wir die Umlösung der Silberpartikeln für eine Bedampfungszeit von 3 min untersucht.

Wir müssen nun prüfen, ob die in der Theorie gemachte Voraussetzung, daß die GIBBS-THOMSON-Gleichung linearisiert werden darf, für so kleine Partikeln zulässig ist.

Gl. (1) lautet

$$\gamma_s = \gamma_\infty \exp\left(\frac{B}{r}\right) = \gamma \exp\left[\frac{B}{r}\left(1 - \frac{r}{r_K}\right)\right]$$

und linearisiert

$$\gamma_s = \gamma\left[1 + \frac{B}{r}\left(1 - \frac{r}{r_K}\right)\right].$$

Für diffusionsbestimmtes Wachstum auf festen Unterlagen gilt

$$\frac{dn}{dt} = \text{const}_1\left(1 - \frac{\gamma_s}{\gamma}\right)$$

und für reaktionsbestimmtes Wachstum

$$\frac{dn}{dt} = \text{const}_2\left(1 - \frac{\gamma_s}{\gamma}\right)^2 \cdot r\ .$$

Mit den Werten $\sigma = 800$ dyn cm^{-1}, $T = 298^\circ K$, $V = 10$ cm^3/Mol und $r_K = 2 \cdot 10^{-7}$ cm haben wir in Abb. 8 dn/dt schematisch als Funktion von r/r_K gezeichnet. Kurve 1 gilt für diffusionsbe-

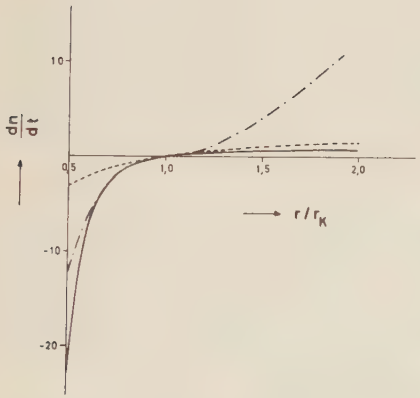

Abb. 8: dn/dt als Funktion von r/r_K für

1. diffusionsbestimmtes Wachstum ———
2. diffusionsbestimmtes Wachstum (linearisierte GIBBS-THOMSON-Gleichung) – – – –
3. reaktionsbestimmtes Wachstum ·–·–·

stimmtes Wachstum, wenn die exakte GIBBS-THOMSON-Gleichung verwendet wird, Kurve 2 für diffusionsbestimmtes Wachstum, wenn man die linearisierte GIBBS-THOMSON-Gleichung benutzt und Kurve 3 für reaktionsbestimmtes Wachstum mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration bei Verwendung der linearisierten GIBBS-THOMSON-Gleichung. Zur Berechnung der Kurve 3 wurde die Konstante so gewählt, daß Kurve 3 im Punkt $r/r_K = 0{,}8$ mit Kurve 1 übereinstimmt.

Aus der Abb. 8 ergibt sich, daß die GIBBS-THOMSON-Gleichung linearisiert werden darf, wenn man das Auflösen der Partikeln formal als reaktionsbestimmt und das Wachstum als diffusionsbestimmt mit einem etwas kleineren Diffusionskoeffizienten beschreibt. Die normierte Verteilungskurve könnte sich bei Verwendung der exakten GIBBS-THOMSON-Gleichung nur unterhalb des Maximums wesentlich ändern, weil das Maximum der Funktion H(u)

für diffusionsbestimmtes Wachstum bei $u > 1$ liegt.

Wenn das Wachstum der Partikeln reaktionsbestimmt ist, so verlaufen Auflösung und Wachstum schneller als man mit der linearisierten GIBBS-THOMSON-Gleichung berücksichtigt. Abweichungen der experimentellen Verteilungskurve von der theoretischen sind zu erwarten.

Ist das Wachstum reaktionsbestimmt mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration, dann ist das tatsächliche Wachstum langsamer und die Auflösung schneller als die linearisierte GIBBS-THOMSON-Gleichung angibt.

Die gemessenen Verteilungskurven können nur schmaler sein als die berechnete. Für die Verteilung nach sehr langen Zeiten wird der durch die Linearisierung bedingte Fehler immer kleiner.

I. Umlösung an der Luft bei 25°C und p_{H_2O} = 13 Torr

Die Versuche in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre waren nicht reproduzierbar. Auf derselben Unterlage gab es Stellen mit sehr großen Partikeln und daneben Gebiete mit sehr kleinen Partikeln. Wir führen das auf unterschiedliche Kondensation (infolge Tröpfchenbildung) zurück.

Aus diesem Grunde wurden die mit Silber bedampften Netze in einem Thermostaten bei 25°C in Luft über verdünnter Schwefelsäure mit einem Wasserdampfpartialdruck von etwa 13 Torr gelagert. Nach bestimmten Umlösungszeiten wurden die einzelnen Netze in einer zweiten Aufdampfanlage mit einer Graphitschutzschicht bedampft.

Nur die Graphitunterlagen konnten im Vakuum hergestellt

werden. Wir müssen deshalb damit rechnen, daß die Konzentration an Fremdatomen auf den Kolloidiumunterlagen relativ hoch ist und sich evtl. von Versuch zu Versuch ändert.

In Abb. 9 haben wir drei für die Umlösungszeiten $\vartheta = 0$, $\vartheta = 1{,}8 \cdot 10^5$ sec und $\vartheta = 7{,}2 \cdot 10^5$ sec auf Graphitunterlagen gemessene Verteilungskurven in normierter Form mit der theoretischen Verteilungskurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln verglichen. Die Übereinstimmung ist recht gut. Die Form der Verteilungskurve ändert sich nicht mit der Zeit.

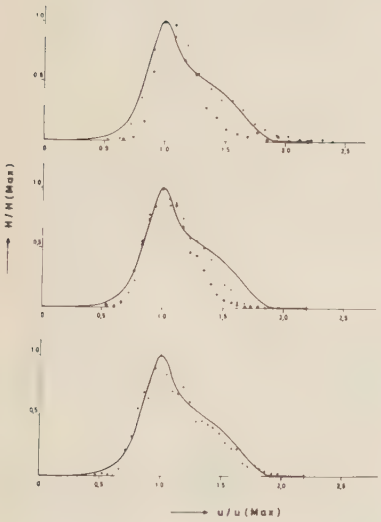

Abb. 9:
berechnet für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln
$\frac{H}{H(Max)}$
gemessen für die Umlösung auf Graphitunterlagen an feuchter Luft + ●

Abb. 10 zeigt die Zeitabhängigkeit des mittleren Radius und des aus der Teilchenzahl über die Massenbilanz berechneten mittleren Radius.

In Abb. 11 ist der Logarithmus der Teilchenzahl gegen den Logarithmus des mittleren Radius aufgetragen. Die Punkte sind Meßpunkte. Die eingezeichneten Geraden entsprechen scheibenförmigen (p = 1) bzw. halbkugelförmigen Parti-

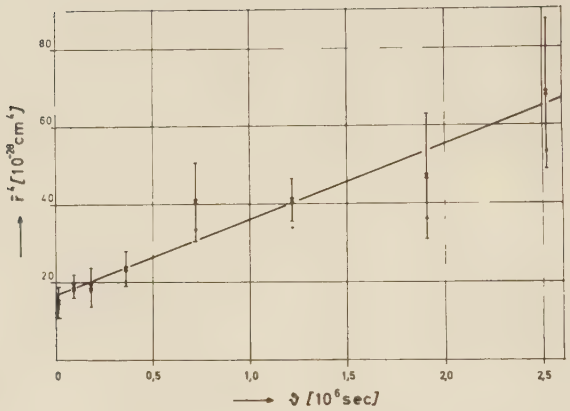

Abb. 10: Änderung von $\bar{r}$ mit der Zeit für die Umlösung auf Graphitunterlagen an feuchter Luft (gemessen x, berechnet aus der Teilchenzahl •)

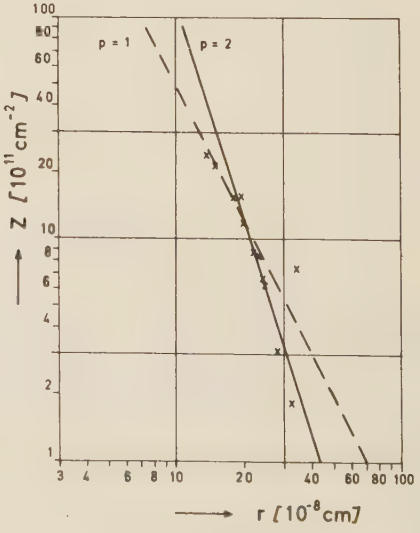

Abb. 11: lg Z als Funktion von lg $\bar{r}$ für die Umlösung auf Graphitunterlagen an feuchter Luft

keln (p = 2).

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind die experimentellen Streuungen so groß, daß aus den abbildungen 10 und 11 nicht ermittelt werden kann, ob die Partikeln halbkugelförmig oder scheibenförmig sind. Demgegenüber legt die Verteilungskurve den Schluß nahe, daß es sich um halbkugelförmige Partikeln handelt, die reaktionsbestimmt wachsen.

Für die Umlösung auf Kollodiumunterlagen sind in Abb. 12 drei gemessene Verteilungskurven in normierter Form für die Umlösungszeiten $\vartheta = 0$, $\vartheta = 3{,}6 \cdot 10^5$ sec und $\vartheta = 2{,}52 \cdot 10^6$ sec wiedergegeben und die theoretischen Kurven für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln und Scheiben eingezeichnet.

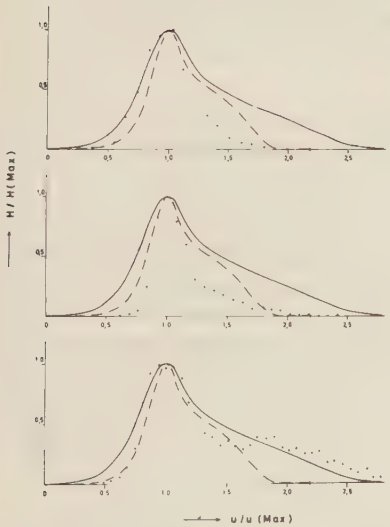

Abb. 12: berechnet für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln und Scheiben

$\frac{H}{H(Max)}$

gemessen für die Umlösung auf Kollodiumunterlagen an feuchter Luft + +

Die Zeitabhängigkeit des mittleren Radius und des aus der Teilchenzahl berechneten mittleren Radius ist in Abb. 13 dargestellt. Bei einem Teil der Versuche verlief die Umlösung langsam.

Die zugehörigen Ver-

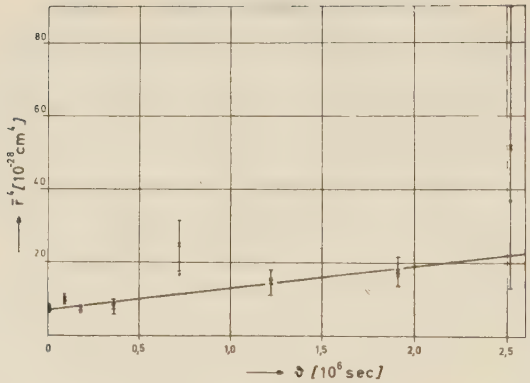

Abb. 13: Änderung von $\bar{r}$ mit der Zeit für die Umlösung auf Kollodiumunterlagen an feuchter Luft (gemessen ×, berechnet aus der Teilchenzahl •)

teilungskurven sind schmaler als die theoretische Kurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln. Bei anderen Versuchen haben wir eine wesentlich schnellere Umlösung beobachtet. Die gemessenen Verteilungskurven sind breiter. Sie stimmen gut mit der theoretischen Kurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Scheiben überein. Beide Typen von Verteilungskurven haben wir auch auf Kollodiumunterlagen beobachtet, die zur gleichen Zeit hergestellt worden waren.

Da nicht anzunehmen ist, daß auf einigen dieser Unterlagen das Scheibenmodell gilt, auf den anderen dagegen das Halbkugelmodell, vermuten wir, daß das unterschiedliche Verhalten der beiden Proben auf eine unterschiedliche Bedeckung mit Wasser zurückzuführen ist. Bei der Anwendung von Gl. (3) auf die bei-

den Modelle haben wir angenommen, daß der adsorbierte Wasserfilm die Silberpartikeln nicht bedeckt, daß also die Wachstumsreaktion nur am Rande der Partikeln stattfindet (Abb. 14a).

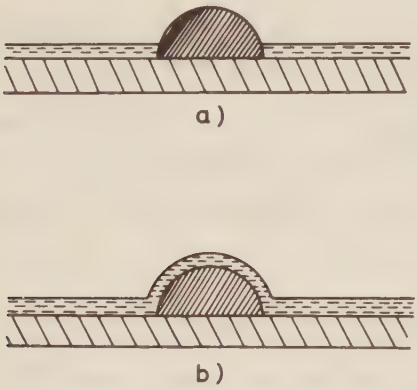

Abb. 14:
Unterschiedliche Bedeckung der Partikeln mit Wasser
a) nicht bedeckt
b) bedeckt

Würde hingegen der Wasserfilm die ganze Partikel bedecken (Abb. 14b), so würde die Umlösung wesentlich schneller ablaufen, weil die Wachstumsreaktion nun an der gesamten Partikeloberfläche stattfinden kann. Die Verteilungskurve würde dann identisch werden mit der für reaktionsbestimmtes Wachstum von Kugeln in einer dreidimensional ausgedehnten Mutterphase, die von der Verteilungskurve von Scheiben mit reaktionsbestimmtem Wachstum nur bei großen Partikeln abweicht.

II. Umlösung in einer Wasserdampfatmosphäre

Zur Herstellung einer Atmosphäre aus reinem Wasserdampf wurde die Vakuumapparatur an ein Gefäß mit frisch destilliertem Wasser angeschlossen, das bei der Evakuierung eingefroren wurde. Dazu wurde der Behälter während des Evakuierens mit einer Mischung aus Alkohol und Trockeneis und dann bei einem Druck von

weniger als 10^{-2} Torr mit flüssiger Luft gekühlt. Nach dem Bedampfen mit Silber wurde der Behälter wieder auf Zimmertemperatur erwärmt und die Apparatur dabei mit Wasserdampf gefüllt, der auf die bedampften Netze einwirken konnte.

Dabei ergab sich, daß sich die Größenverteilung des Niederschlages auf den Kollodiumunterlagen im Vergleich zu der auf den Graphitunterlagen nur noch sehr langsam mit der Zeit änderte. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem weiter oben vorgeschlagenen Transportmechanismus, ohne allerdings als Beweis gelten zu können.

III. Umlösung bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum

Die Graphitunterlagen wurden bei Zimmertemperatur mit Silber bedampft und danach auf 200°, 250° bzw. 300°C geheizt. Vor dem Belüften der Vakuumapparatur wurde zum Fixieren eine weitere Graphitschicht aufgedampft.

a) Bei einer Unterlagentemperatur von 200°C konnte auch nach 130 Stunden keine Änderung der Verteilung festgestellt werden.

b) Abb. 15 zeigt für eine Unterlagentemperatur von 250°C einige gemessene Verteilungskurven für die Umlösungszeiten $\vartheta = 3{,}6 \cdot 10^3$ sec, $\vartheta = 3{,}6 \cdot 10^4$ sec und $\vartheta = 2{,}16 \cdot 10^5$ sec. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Verteilungskurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln ist gut. In Abb. 16 ist die Zeitabhängigkeit des mittleren Radius und des aus der Teilchenzahl berechneten mittleren Radius dargestellt.

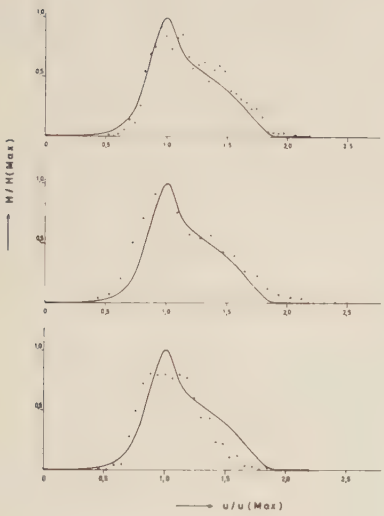

Abb. 15:

$\frac{H}{H(Max)}$ berechnet für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln

gemessen für die Umlösung auf Graphitunterlagen im Hochvakuum bei 250°C

+ +

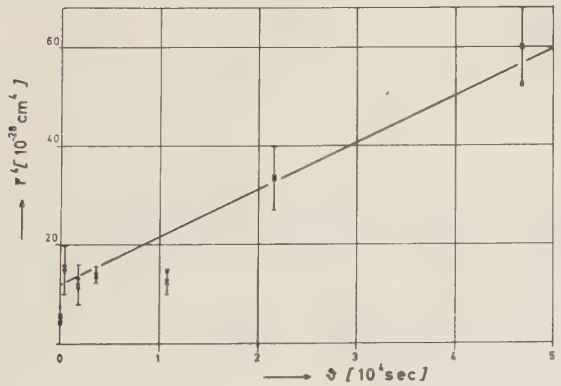

Abb. 16: Änderung von $\bar{r}$ mit der Zeit für die Umlösung auf Graphit im Hochvakuum bei 250°C (gemessen ×, berechnet aus der Teilchenzahl •)

c) Bei einer Unterlagentemperatur von 300°C haben wir beobachtet, daß die Masse mit der Zeit abnimmt. Die Form der Verteilungskurve ist anders als bei niedrigeren Temperaturen. Wie Abb. 17 an einem Beispiel zeigt,

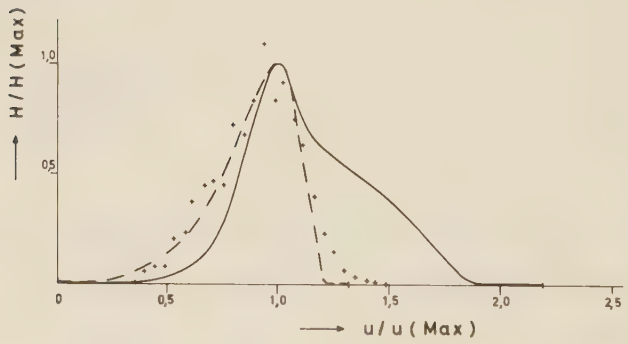

Abb. 17: berechnet für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit quadratischer bzw. linearer Abhängigkeit von der Konzentration ———

$\frac{H}{H(Max)}$ gemessen für die Umlösung auf Graphit im Hochvakuum bei 300°C + +

stimmen die Verteilungskurven jetzt sehr gut mit der theoretischen Kurve für reaktionsbestimmtes Wachstum von Halbkugeln mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration überein. Obwohl die Masse abnimmt, wird der mittlere Radius mit der Zeit größer (für Umlösungszeiten von weniger als 20 Stunden). Es ist aber nicht zu entscheiden, ob $\bar{r}^3 \sim \vartheta$ oder $\bar{r}^4 \sim \vartheta$ gilt.

Komputerrechnungen [6] haben ergeben, daß für Kugeln mit

diffusionsbestimmtem Wachstum in einer dreidimensional ausgedehnten Mutterphase die asymptotische Form der Verteilungskurve schon erreicht ist, bevor die Masse der ausgeschiedenen Phase konstant ist.

Mit der Voraussetzung, daß diese Ergebnisse auch auf den hier vorliegenden Fall übertragbar sind, ergibt sich aus Abb. 17, daß das Wachstum der Silberpartikeln auf Graphitunterlagen bei 300°C reaktionsbestimmt mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration ist.

Nimmt man an, daß die Wachstumskinetik reaktionsbestimmt (mit quadratischer Abhängigkeit von der Konzentration) ist, so führen ähnliche Überlegungen wie im Anschluß an Abb. 8 zu dem Ergebnis, daß die Verteilungskurve schmaler werden muß, wenn die Masse mit der Zeit abnimmt. Die Form der Verteilungskurve wird sich für kleine u-Werte stark, für große aber nur schwach ändern. Der gefundene steile Abfall der Kurve zu größeren Partikeln hin läßt sich so nicht erklären.

Deshalb muß das Wachstum der Silberpartikeln bei 300°C reaktionsbestimmt mit linearer Abhängigkeit von der Konzentration sein.

Es erscheint uns unwahrscheinlich, daß das Silber bei diesen Versuchen verdampft. Extrapoliert man nämlich die Dampfdruckkurve des Silbers zu niedrigen Temperaturen, so erhält man für 300°C als obere Grenze 10^{-15} Torr. Andererseits erhält man für die Zahl der Silberatome, die im Gleichgewicht in der Sekunde von 1 cm^2 verdampfen, etwa $10^{21} \cdot p \cdot T^{-1/2}$, wobei der Druck in Torr einzusetzen ist. Das Experiment zeigt aber, daß das auf-

gedampfte Silber nach 15 Stunden um etwa die Hälfte abgenommen hat.

Dieses Ergebnis läßt sich aber mit den obigen Daten nur dann in Übereinstimmung bringen, wenn die Partikeln einen (formalen) Radius von etwa 10^{-8} cm hätten. Andererseits haben J.J. BECKER, PRITCHARD and SYKES [7] bei 700°C eine Diffusion von Kupfer in eine Graphitschicht hinein gefunden. Wir vermuten daher, daß auch das aufgedampfte Silber bei den höheren Versuchstemperaturen in die Graphitunterlage eindiffundiert. Eine Prüfung dieser Vermutung steht noch aus.

F. ZUSAMMENFASSUNG

Nach der Kondensation von Silber auf festen Unterlagen beobachtet man bei Zimmertemperatur in Anwesenheit von Wasserdampf oder bei höheren Temperaturen eine deutliche Vergröberung des Niederschlages mit der Zeit.

In einer früheren Arbeit haben wir vorgeschlagen, diese Alterung als Umlösung zu deuten, und die Gleichungen für die Umlösung in allgemeiner Form hergeleitet.

In dieser Arbeit ist zunächst noch einmal der Gang der allgemeinen Rechnungen skizziert und dann die Theorie auf die Umlösung von Silber auf festen Unterlagen (Kollodium, Graphit) angewendet worden.

Beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment haben wir die Form der Verteilungskurve in den Vordergrund gestellt, weil nur mit Hilfe der Verteilungskurve Aussagen über die Wachstumskinetik der Partikeln gemacht werden können. Die Versuche ergaben, daß das Wachstum der Partikeln reaktionsbestimmt ist. Bei Zimmertemperatur wird in Anwesenheit von Wasserdampf auf Kollodiumunterlagen (Isolator) nur dann eine Umlösung beobachtet, wenn auch Sauerstoff vorhanden ist, während auf Graphitunterlagen (Elektronenleiter) eine Umlösung auch in Abwesenheit von Sauerstoff stattfindet.

Dies kann als qualitative Bestätigung des von uns vorgeschlagenen Transportmechanismus gelten. Für die weitere Aufklärung ist jedoch eine direkte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bzw. Atome auf den Unterlagen erforderlich.

Solche Messungen lagen nicht im Rahmen dieser Untersuchung, sollen jedoch angeschlossen werden.

G. LITERATUR

[1] E. HANITZSCH und M. KAHLWEIT, Z. physik. Chem., N.F., 57, 3 (1968).

[2] I.M. LIFSHITZ and V.V. SLYOZOV, J. Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961).

[3] C. WAGNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 581 (1961).

[4] L. KAMPMANN und M. KAHLWEIT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 78 (1967).

[5] C. WAGNER, Ingenieur-Archiv 14, 398 (1944).

[6] L. KAMPMANN, Dissertation, in Vorbereitung.

[7] J.J. BECKER, J. PRITCHARD, and K.W. SYKES, Carbon (Oxford) 4, 535 (1966).

Lebenslauf

Am 2. Juni 1939 wurde ich in Freiberg/Sachsen als Sohn des Bäckermeisters Hermann Erich HANITZSCH und seiner Ehefrau Margarethe, geb. SCHURICHT, geboren. Meine Eltern starben, bevor ich 7 Jahre alt war.

Von 1946 bis 1949 besuchte ich in Freiberg die Grundschule. Ab 1949 wohnte ich bei meiner Tante in Annaberg-Buchholz und besuchte dort bis 1954 die Grundschule und von 1954 bis 1958 die Oberschule. An der Johannes R. Becher - Oberschule in Annaberg-Buchholz bestand ich 1958 die Reifeprüfung.

Da ich mit den politischen Verhältnissen in Mitteldeutschland nicht einverstanden war, kam ich im August 1958 über Berlin in die Bundesrepublik.

Nach erfolgreicher Teilnahme an einem Ergänzungslehrgang für SBZ-Abiturienten in Adelheide bei Delmenhorst wurde mein Reifezeugnis anerkannt.

Im Sommersemester 1959 begann ich an der Universität Göttingen mit dem Studium der Physik. Am 5.11.1962 bestand ich in Göttingen das Vordiplom.

Die Diplomarbeit "Zur Kondensation von Silber auf Kohleunterlagen" habe ich im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. KAHLWEIT ausgeführt und die Diplomprüfung am 16.12.1966 bestanden.

Seit Januar 1967 arbeite ich an der vorliegenden Arbeit

unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. KAHLWEIT im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen.

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen insbesondere bei den Herren Professoren FLAMMERSFELD, GLEMSER, HAASEN, HILSCH, HUND, JOST, KAHLWEIT, MAAK, MAYER, LÜDERS und C. WAGNER.